

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-343326

(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

C08G 18/48  
C08J 9/14  
C08L 75/04  
F25D 23/08

(21)Application number : 11-112507

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 20.04.1999

(72)Inventor : ROTERMUND UDO DR  
KNORR GOTTFRIED DR  
HAYAMA YOSHIHIKO  
HOLLE JOACHIM  
SEIFERT HOLGER DR

(30)Priority

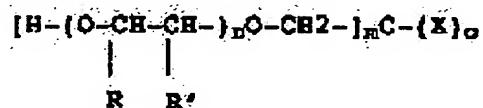
Priority number : 98 19817507 Priority date : 20.04.1998 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE FOAM HAVING REDUCED THERMAL CONDUCTIVITY AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject foam having a reduced thermal conductivity by reacting a (modified) organic polyisocyanate with a polyhydroxyl compound, an H-functional low-molecular-weight chain extender or crosslinking agent, a blowing agent, and a catalyst in the presence of additives.

SOLUTION: A rigid foam having a thermal conductivity of 0.018 W/mK or below is obtained by reacting (A) a (modified) organic polyisocyanate with (B) a polyhydroxyl compound having at least two reactive hydrogen atoms, a functionality of 2-8, and a molecular weight of 400-6,000 and represented by the formula, (e.g. a polyether polyol), 0-20 wt.%, based on component B, H-functional low-molecular-weight chain extender or crosslinking agent such as ethanolamine, a blowing agent such as cyclopentane, 0.001-5 wt.%, based on component B, catalyst such as tin laurate in the presence of additives such as a filler. In the formula, R is hydrogen, methyl, ethyl, or a 3-6C alkyl; R' is hydrogen, methyl, benzyl, or the like; (n) is 0-4; (m) is 1-3; (o) is 1-3; and X is an n-alkyl, an aralkyl, or the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

[converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-343326

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 G 18/48  
C 08 J 9/14  
C 08 L 75/04  
F 25 D 23/08

識別記号  
CFF

F I  
C 08 G 18/48  
C 08 J 9/14  
C 08 L 75/04  
F 25 D 23/08

F  
CFF  
A

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-112507

(22)出願日 平成11年(1999)4月20日

(31)優先権主張番号 19817507.8

(32)優先日 1998年4月20日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590001212

ピーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハイ

フェン カール-ポッシュストラーゼ

38

(72)発明者 ウド、ロータームント

ドイツ、01990、オルトランツ、アム、ハ

ーク、5

(72)発明者 ゴットフリート、クノル

ドイツ、01987、シュヴァルツハイデ、ゲ

フルダーシュトラーゼ、9

(74)代理人 弁理士 田代 淳治 (外1名)

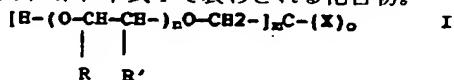
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低減された熱伝導性を有するポリウレタン硬質発泡体の製造方法およびその用途

(57)【要約】 (修正有)

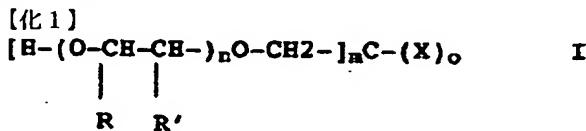
【課題】 有害な発泡剤を使用することなく、PU硬質発泡体の熱伝導性を18mW/mKより低くすること。

【解決手段】 (a) 有機ポリイソシアナートおよび/または改質有機ポリイソシアナートと、(b) 少なくとも二個の反応性水素原子を含有し、400g/molより大きい分子量を持っている少なくとも一種類の化合物、および必要に応じてさらに、(c) H-官能性低分子量連鎖延長剤および/または400g/molより小さい分子量を有する架橋剤とを、(d) 発泡剤、(e) 触媒、および必要に応じてさらに、(f) 添加剤の存在下において、反応させることにより、低い熱伝導性を有するポリウレタン硬質発泡体を製造する方法であって、上記構成(b)が、下式Iで表わされる化合物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 有機ポリイソシアナートおよび/または改質有機ポリイソシアナートと、  
 (b) 少なくとも二個の反応性水素原子を含有し、400g/モルより大きい分子量を持っている少なくとも一種類の化合物、および必要に応じてさらに、  
 (c) H-官能性低分子量連鎖延長剤および/または400g/モルより小さい分子量を有する架橋剤とを、  
 (d) 発泡剤、  
 (e) 触媒、および必要に応じてさらに、  
 (f) 添加剤の存在下において、反応させることにより、低い熱伝導性を有するポリウレタン硬質発泡体を製造する方法であって、  
 上記構成成分(b)が、下式I



で表わされ、かつRがメチル、エチル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、水素、R'がメチル、エチル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、ベンジル、水素、nが0から4、mが1から3、oが1から3、Xがn-アルキル、イソアルキル、ネオアルキル、シクロアルキル、アラルキル、ベンジル、アリールをそれぞれ意味し、m+o=4である場合の少なくとも一種類の化合物を含有することを特徴とする方法。

【請求項2】 使用される式Iの化合物が、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンおよび/またはそのアルキレンオキシドとの反応生成物であることを特徴とする、請求項(1)の方法。

【請求項3】 使用される式Iの化合物が、トリメチロールプロパンおよび/またはトリメチロールエタンと、アルキレンオキシドとの反応生成物であって且つ700mg KOH/gから2000mg KOH/gの範囲におけるヒドロキシル数を有することを特徴とする、請求項(1)の方法。

【請求項4】 式Iの化合物を、使用される材料(b)、(c)、(e)、(f)の合計量に対して、3から50重量%の割合で使用することを特徴とする、請求項(1)の方法。

【請求項5】 材料(a)、(b)、(c)が、得られるPU硬質発泡体の重量に対して、少なくとも32重量%の芳香族基を含有することを特徴とする、請求項(1)の方法。

【請求項6】 使用される有機ポリイソシアナート(a)が、ジフェニルメタン 4, 4'--, 2, 4'-

および2, 2'-ジイソシアナート、ポリフェニルポリメレンポリイソシアナート、トリレン 2, 4-および2, 6-ジイソシアナートおよび上述したポリイソシアナートの少なくとも二種類の混合物の中から選択される芳香族ポリイソシアナートであることを特徴とする、請求項(1)の方法。

【請求項7】 使用される有機ポリイソシアナート(a)が、30から80重量%のジフェニルメタンジイソシアナート異性体を含有する、ジフェニルメタンジイソシアナートと、ポリフェニルポリメレンポリイソシアナートの混合物であることを特徴とする、請求項(1)の方法。

【請求項8】 使用される化合物(b)が、2から8の官能性および400から6000の分子量を有するポリヒドロキシル化合物であることを特徴とする、請求項(1)から(3)のいずれかの方法。

【請求項9】 使用される化合物(b)が、2から8の官能性および400から6000の分子量を有し、かつ少なくとも一種類のアルキレンオキシドを、少なくとも一個のヒドロキシル、アミノおよび/またはカルボキシル基と、少なくとも二個の活性水素原子を有する、出発分子としての少なくとも一種類の芳香族化合物に陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオールであることを特徴とする、請求項(1)から(4)のいずれかの方法。

【請求項10】 使用される化合物(b)が、2から8の官能性および400から6000の分子量を有し、かつ少なくとも一種類のアルキレンオキシドを、芳香族ポリカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸、芳香族モノアミンおよびポリアミン、ポリフェノール、フェノールのマンニッヒ縮合物、ホルムアルデヒドおよびジアルカノールアミンの中から選ばれる少なくとも一種類の芳香族出発分子に陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオールであることを特徴とする、請求項(1)から(5)のいずれかの方法。

【請求項11】 使用される出発分子が、1, 2-, 1, 3-および1, 4-フェニレンジアミン、2, 3-, 2, 4-, 3, 4-および2, 6-トリレンジアミン、4, 4'--, 2, 4'-および2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、ポリフェニルポリメレンポリアミンおよび上述ポリアミンの少なくとも二種類の混合物の中から選ばれる芳香族ポリアミンであることを特徴とする、請求項(6)の方法。

【請求項12】 使用されるアルキレンオキシドが、1, 2-ブロビレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドであることを特徴とする、請求項(5)から(7)のいずれかの方法。

【請求項13】 使用される発泡剤(d)が、水と併用されるシクロペンタン(d1)であることを特徴とす

る、請求項（1）から（8）のいずれかの方法。

【請求項14】 使用される発泡剤（d）が、水と併用される。

（d 2 i）シクロヘキサン、シクロヘキサンまたはこれらの混合物と、

（d 2 i i）シクロヘキサンおよび／またはシクロヘキサンと均質に混合可能の低沸点化合物との混合物（d 2）であることを特徴とする、請求項（1）から（8）のいずれかの方法。

【請求項15】 使用される化合物（d 2 i i）が、n-ブタン、イソブタン、n-ヘンタン、イソヘンタン、メチルホルマート、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロブタン、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンまたはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項（12）の方法。

【請求項16】 請求項（1）から（10）のいずれかの方法で製造されるポリウレタン硬質発泡体の、複合材料単位体の中間層としての、冷蔵装置または加熱設備のケーシングにおける空隙を充填するための用途。

【請求項17】 上記式Iの化合物の、低減された熱伝導性を有するポリウレタン硬質発泡体製造のための用途。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【技術分野】 本発明は、（a）有機の、ことに芳香族のポリイソシアナートと、（b）少なくとも二個の反応性水素を含有する化合物、および必要に応じてさらに、（c）H-官能性連鎖延長剤および／または上記（b）と相違する架橋剤とを、（d）発泡剤、（e）触媒、および必要に応じてさらに（f）添加剤の存在下において、反応させることにより、低い熱伝導性を有するポリウレタン（以下においてPUと略省する）硬質発泡体を製造する方法、このPU硬質発泡体の、間隙を有する冷蔵、冷凍装置、加温装置の填隙のための、または複合構造物の絶縁材料としての用途に関する。

##### 【0002】

【従来技術】 PU硬質発泡体と、紙、プラスチックフィルム、金属板、グラスファイバー不織布、パーティクルボードなどから成る、少なくとも一層の硬質もしくは弾性外層とから形成されている複合もしくはサンドイッチ単位の製造方法は公知である。また、例えば冷蔵庫、冷凍容器などの家庭用冷却装置または温湯貯槽の空隙を、熱絶縁材としてのPU硬質発泡体で充填することも公知である。発泡体の欠陥を回避するために、発泡可能PU反応混合物は、熱絶縁されるべき空隙に短時間で導入されねばならない。このような製品構造物の空隙を発泡体で充填するため、これまで低圧の、好ましくは高圧の圧入装置が使用されて来ている。

【0003】 PU硬質発泡体の製造方法およびその、複

合材料単位体の外層もしくはことにコア層としての用途、冷却、加熱技術における断熱材としての用途に関する概要是、例えばミュンヘン、ウィーンのカルル、ハンゼル、フェルラーク社刊、ドクトル、フィーヴェークおよびドクトル、A. ヘヒトレン編、1966年第1版、ドクトル、ギュンテル、エルテル編、1983年第2版の「クンストシュトフ、ハントブーフ」第7巻、「ポリウレタン」に記載されている。

【0004】 このような目的に適する断熱PU硬質発泡体は、周知の通り、有機のポリイソシアナートと、少なくとも二個の反応性水素原子を含有する、單一もしくは複数の、比較的高分子量の化合物、好ましくはポリエステルオールおよび／またはポリエーテルオールとを、通常、低分子量の連鎖延長剤および／または架橋剤と共に、発泡剤、触媒、さらに必要に応じて助剤および／または添加剤の存在下において、反応させることにより製造され得る。構成材料の適当な選定により、低熱伝導性、良好な機械特性のPU硬質発泡体が得られる。

【0005】 断熱性PU硬質発泡体を製造するための発泡剤としては、クロロフルオロカーボン（CFC）、ことにトリクロロフルオロメタンが世界的に大規模に使用されている。しかしながら、これら発泡剤気体の欠点は、成層圏におけるオゾン層破壊に関係があると疑われている環境汚染の問題である。

【0006】 従って、CFCを環境破壊をほとんどもたらさない発泡剤で代替しようとする多くの試みがなされている。

【0007】 欧州特願公開351614号公報（米国特許4972002号明細書）によれば、弗素化炭化水素、過弗素化炭化水素、六弗化硫黄または少なくとも二種類のこれら化合物の混合物が、発泡剤として使用され得る。しかしながら、これらの弗素化もしくは過弗素化発泡剤は、ポリイソシアナート重付加生成物製造用材料に難溶性もしくは不溶性であるので、これら発泡剤は、少なくとも一種類の有機および／または改質有機ポリイソシアナート、少なくとも二個の活性水素原子を有する少なくとも一種類の比較的高分子量の化合物、またはこの少なくとも二個の活性水素原子を有する少なくとも一種類の比較的高分子量の化合物と、比較的低分子量の連鎖延長剤および／または架橋剤との混合物中に乳化せしめられる。この方法により、均齊で微小な気泡構造を有する発泡プラスチックが得られる。しかしながら、この方法の欠点は、必要とされる沸点範囲の沸点を有する適当な弗素化もしくは過弗素化化合物の選定に制約があること、これらの発泡剤が高コストであることおよびこれら発泡剤にも依然として、相当の温室効果があることである。工業的に望ましい気泡構造を有する発泡プラスチックを得るために、過弗化ベンタンと過弗化ヘキサンとの極めて限定された範囲の混合物に限定される。

【0008】 西独特願公開4143148号公報によれ

ば、ポリイソシアナート重付加法により発泡プラスチックを製造するのに極めて有用であることが実証されている発泡剤 (d) は、形成用構成分 (a)、(b) または (c) に難溶性もしくは不溶性の、少なくも一種類の低沸点、弗素化もしくは過弗素化有機化合物と、炭素原子数 6 から 12 の少なくとも一種類のイソアルカンとの混合物、あるいは必要に応じてこれと水との併用である。

【0009】低熱伝導性のPU硬質発泡体は、また欧州特願公開421269号公報（米国特許5096933号明細書）にも記載されている。この場合の水との併用が好ましいとされる発泡剤は、シクロベンタンまたは50℃より低い沸点を有することが望ましい以下の混合物、すなわちシクロベンタンおよび／またはシクロヘキサンと、このシクロベンタンおよび／またはシクロヘキサンと均質に混合可能の、少なくとも一種類の不活性、低沸点化合物、ことにアルカン、炭素原子数最大限4までのシクロアルカン、ジアルキルエーテル、シクロアルキレンエーテル、およびフルオロアルカンの中から選ばれる化合物との混合物である。

【0010】拡散性が極めて低いために長期間にわたって気泡ガスとしてPU硬質発泡体中に残留する発泡剤の適当な選定により、ことに周囲全体がプラスチックもしくは金属の外層で包囲されている場合、このPU硬質発泡体の熱伝導性は著しく低減される。

【0011】それにもかかわらず、発泡体中における高温部分から低温部分への、気泡マトリックス、気泡ガスを介しての、また放散による熱の伝送は生じ得るので、例えば冷却装置におけるエネルギー消費または加熱設備、ことに長距離にわたる加熱設備、温水貯層などにおける熱のロスを、断熱材により最少限ならしめる必要がある。

#### 【0012】

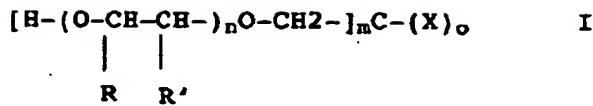
【発明が解決しようとする課題】そこで、この技術分野の課題ないし本発明の目的は、PU硬質発泡体の熱伝導性をさらに低減させることである。この熱伝導性は、有毒かつ／もしくは環境に有害な発泡剤の使用を自制したまま完全に断念しつつ、なお1.8mW/mKより低くなされるべきである。ポリオールおよびポリイソシアナートの各構成分 (A)、(B) は、貯蔵安定性を有し、PU硬質発泡体を製造するための反応混合物は、極めて良好な流動性と、無収縮の硬化性とを兼備しなければならない。また発泡体で填隙する場合、このPU硬質発泡体と間隙表面との間に強力な接着性がもたらされねばならない。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】しかるに、上述の課題ないし目的は、下式 I

#### 【0014】

#### 【化2】



で表わされ、かつ R がメチル、エチル、C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> アルキル、水素、R' がメチル、エチル、C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> アルキル、ベンジル、水素、n が 0 から 4、m が 1 から 3、o が 1 から 3、X が n-アルキル、イソアルキル、ネオアルキル、シクロアルキル、アラルキル、ベンジル、アリールをそれぞれ意味し、m+o=4 となるよう少なくとも一種類の化合物を含有する構成分 (b) を使用することにより解決ないし達成されることが、本発明者らにより見出された。

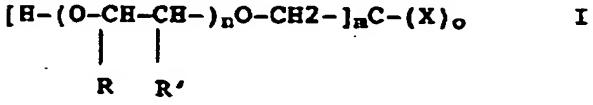
【0015】すなわち、本発明により、(a) 有機ポリイソシアナートおよび／または改質有機ポリイソシアナートと、(b) 少なくとも二個の反応性水素原子を含有し、400g／モルより大きい分子量を持っている少なくとも一種類の化合物、および必要に応じてさらに、

(c) H-官能性低分子量連鎖延長剤および／または 400g／モルより小さい分子量を有する架橋剤とを、

(d) 発泡剤、(e) 触媒、および必要に応じてさらに、(f) 添加剤の存在下において、反応させることにより、低い熱伝導性を有するポリウレタン硬質発泡体を製造する方法であって、上記構成分 (b) が、下式 I

#### 【0016】

#### 【化3】



で表わされ、かつ R がメチル、エチル、C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> アルキル、水素、R' がメチル、エチル、C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> アルキル、ベンジル、水素、n が 0 から 4、m が 1 から 3、o が 1 から 3、X が n-アルキル、イソアルキル、ネオアルキル、シクロアルキル、アラルキル、ベンジル、アリールをそれぞれ意味し、m+o=4 である場合の少なくとも一種類の化合物を含有することを特徴とする方法が提供される。

【0017】上述した式 I のポリオールは、300から1300mg KOH/g、ことに 500 から 1100mg KOH/g のヒドロキシル数を有するのが好ましい。

【0018】式 I の化合物として好ましいのは、700から2000mg KOH/g、好ましくは 700 から 1500mg KOH/g、ことに 750 から 1200mg KOH/g を有する、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、これらと低級アルキレンオキシド、ことにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドとの反応混合物である。

【0019】化合物 I は、材料 (b)、(c)、(e)

および(f)の合計量に対して、3から50重量%の割合で使用されるのが好ましい。

【0020】本発明方法において使用される化合物Iは、PU硬質発泡体を製造するためのポリオールと極めてよく混合し得る。

【0021】本発明の好ましい実施態様によれば、形成用構成分(a)、(b)および場合により(c)は、形成されたPU硬質発泡体が、少なくとも32%の芳香族基を含有するような量割合で使用される。形成されるPU硬質発泡体中の少なくとも32%の芳香族基は、もっぱら芳香族ポリイソシアナート(a)、またはもっぱら化合物(b)および/または低分子量連鎖延長剤および/または架橋剤(c)からもたらされ得る。

【0022】本発明方法は、PU硬質発泡体の熱伝導性を18mW/mKより低い値に低減させ得る。

【0023】本発明方法によりPU硬質発泡体を製造するために、それ自体公知の形成用構成分が使用され得るが、芳香族基を多く含有するものを使用するのが好ましい。この芳香族構成分の増大により発泡体の機械特性および燃焼挙動が改善される。

【0024】

【実施の態様】以下において成形用構成分について詳述する。

【0025】(a) 適当な有機ポリイソシアナートは、それ自体公知の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、ことに芳香族の多官能性イソシアナートである。

【0026】具体的には、アルキレン基に4から12個の炭素原子を有するアルキレンジイソシアナート、例えばドデカン-1,12-ジイソシアナート、2-エチルテトラメチレン-1,4-ジイソシアナート、2-メチルペンタメチレン-1,5-ジイソシアナート、2-エチル-2-ブチルペンタメチレン-1,5-ジイソシアナート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアナート、ことにヘキサメチレン-1,6-ジイソシアナート、脂環式ジイソシアナート、例えばシクロヘキサン-1,3-ジイソシアナートおよび1,4-ジイソシアナート、これら異性体混合物、1-イソシアナート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナートメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアナート)、ヘキサヒドロトリレン-2,4-および2,6-ジイソシアナート、これら異性体混合物、4,4'-、2,2'-および2,4'-ジイソシアナート、これら異性体混合物、芳香脂肪族ジイソシアナート、例えばキシレン-1,4-ジイソシアナート、キシレンジイソシアナート異性体混合物、ことに芳香族ジイソシアナートおよびポリイソシアナート、例えば2,4-および2,6-ジイソシアナートおよびポリイソシアナート、これら異性体混合物、ジフェニルメタン-4,4'-、2,4'-および2,2'-ジイソシアナート、これら異性体混合物、ジフェニルメタン-4,4'-および2,4'-ジイソシアナートの混合

物、ポリフェニルポリメチルポリイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-、2,4'-および2,2'-ジイソシアナートの混合物、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアナート(粗MDI)、粗MDIとトリレンジイソシアナートとの混合物である。

【0027】有機ポリイソシアナートは、公知の方法で製造され、ことに対応するポリアミンのホスゲン化によりポリカルバモイルクロリドを形成し、これを高温で解離して有機ポリイソシアナートと塩化水素を形成するか、あるいはホスゲンを使用しない方法、例えば対応するポリアミドを尿素およびアルコールと反応させて、カルバミン酸エステルを形成し、これを高温で解離して、ポリイソシアナートとアルコールを形成するのが好ましい。

【0028】また、しばしば改質多官能性イソシアナート、すなわち、有機ジイソシアナートおよび/またはポリイソシアナートの化学反応により得られる生成物が使用され得る。例えば、エステル、尿素、ピウレット、アロファナート、ウレトニイミン、カルボジイミド、イソシアヌラート、ウレトジオンおよび/またはウレタン基を有するジイソシアナートおよび/またはポリイソシアナートが使用される。特定の例は、ウレタン基を含有し、NCO分が全量の33.6から15重量%、ことに31から21重量%を占める、有機の、ことに芳香族のポリイソシアナート、具体的には、低分子量ジオール、トリオール、ジアルキレングリコールまたは6000までの分子量を有するポリオキシアルキレングリコールで改質された、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、個別的にもしくは混合物として使用され得るジアルキレンもしくはポリアルキレングリコール、例えばジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレングリコール、トリオールおよび/またはテトラオールで変質されたジフェニルメタン-4,4'-および2,4'-ジイソシアナート混合物または上記により変質された粗MDIまたはトリレン-2,4-もしくは2,6-ジイソシアナートである。また、全量に対して25から3.5重量%、ことに21から14重量%のNCO基を有し、かつ後述するようなポリエステルポリオールおよび/またはことにポリエーテルポリオールと、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-2,4'-および4,4'-イソシアナートの混合物、トリレン-2,4-および/または2,6-ジイソシアナートまたは粗MDIとから製造されるプレポリマーも適当である。さらに他の、有用であることが見出された改質イソシアナートは、カルボジイミド基および/またはイソシアヌラート環を有し、全量に対して33.6から15重量%、31から21重量%のNCO分を含有する液状ポリイソシアナート、例えばジフェニルメタン-4,4'-、2,4'-および/または

2, 2'-ジイソシアナートおよび/またはトリレン 2, 4'-および/または2, 6-ジイソシアナートを基礎とするポリイソシアナートである。

【0029】上述の改質ポリイソシアナートは、必要に応じて相互に、または前述の非改質有機ポリイソシアナート、例えばジフェニルメタン 2, 4'-、4, 4'-ジイソシアナート、粗MDI、トリレン 2, 4-および/または2, 6-ジイソシアナートと混合され得る。

【0030】極めて有用であり、従ってPU硬質発泡体を製造するために極めて好ましいことが見出されている有機ポリイソシアナートは、ウレタン基を持っており、33.6から15重量%のNCO分を含有する改質有機ポリイソシアナートの混合物、ことにトリレン ジイソシアナート、ジフェニルメタン 4, 4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン ジイソシアナート異性体混合物または粗MDI、ことにジフェニルメタン 4, 4'-、2, 4'-および2, 2'-ジイソシアナート、ポリフェニルポリメチレン ポリイソシアナート、トリレン 2, 4-および2, 6-ジイソシアナート、30から80重量%、ことに35から45重量%のジフェニルメタン ジイソシアナート異性体分を含有する粗MDIを基礎とする混合物、および少なくとも二種類の上述ポリイソシアナート、例えば粗MDIの混合物、あるいはトリレン ジイソシアナートと粗MDIとの混合物である。

【0031】(b) 少なくとも二個の反応性水素原子を含有する化合物 (b) としては、2から8、ことに3から8の官能性、400から6000、ことに600から3500の分子量を有するポリヒドロキシル化合物が好ましい。

【0032】その具体例としては、ポリチオエーテルポリオール、ポリエステルアミド、ヒドロキシル含有ポリアセタール、ヒドロキシル含有脂肪族ポリカルボナート、ことにポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールが挙げられる。少なくとも二種類のポリヒドロキシル化合物の混合物、またはこれとヒドロキシル数が100mg KOH/gより小さいポリヒドロキシル化合物との混合物も、平均ヒドロキシル数が上述範囲内である限り使用され得る。

【0033】適当なポリエステルポリオールは、例えば、炭素原子数2から12の有機ジカルボン酸、ことに炭素原子数8から12の芳香族ジカルボン酸と、多価アルコール、ことに炭素原子数2から12、好ましくは2から6のジオールとから製造され得る。適当なジカルボン酸は、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、ことにフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸および異性ナフタレンジカルボン酸である。ジカルボン酸は個別的に、または相互の混合物と

して使用され得る。遊離ジカルボン酸の代わりに、対応するカルボン酸の誘導体、例えば炭素原子数1から4のアルコールとのエステル、あるいは無水物も使用可能である。好ましいのは、ジカルボン酸の混合物、ことにこはく酸、グルタル酸およびアジピン酸の、例えば20～35:35～50:20～32の重量割合における混合物、アジピン酸、ことにフタル酸および/または無水フタル酸とアジピン酸の混合物、(無水)フタル酸、イソフタル酸およびアジピン酸の混合物、またはこはく酸、グルタル酸およびアジピン酸の混合物、テレフタル酸とアジピン酸の混合物である。二価またはさらに多価のアルコール、ことにジオールの例としては、エタンジオール、ジエチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパンが挙げられる。エタンジオール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールまたは上記ジオールの少なくとも二種類の混合物を使用するのが好ましく、ことに1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオールおよび1, 6-ヘキサンジオールの混合物を使用するのが好ましい。また、ラクトン、例えばε-カプロラクトンまたはヒドロキシカルボン酸、例えばε-ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸から誘導されるポリエステルオールを使用することもできる。

【0034】ポリエステルポリオールを製造するためには、有機の、例えば脂肪族、ことに芳香族のポリカルボン酸、芳香族と脂肪族のポリカルボン酸の混合物、および/またはこれらの誘導体、および多価アルコールを、触媒の不存在下に、または好ましくはエステル化触媒の存在下に、好ましくは窒素、一酸化炭素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性気体の雰囲気中において、150から250℃、ことに180から220℃、大気圧もしくは減圧下の溶融状態で、10より小さい、ことに2より小さい所望の酸化に達するまで、重縮合させる。このポリエステルポリオールの製造に際して、有機ポリカルボン酸および/またはその誘導体および多価アルコールは、1:1～1.8、ことに1:1.05～1.2のモル割合で重縮合させるのが好ましい。

【0035】ことに有利に使用されるヒリヒドロキシル化合物は、上述のポリエステルポリオールではなく、むしろポリエーテルポリオールであって、これは公知の方法により、例えばアルキレン基中に2から4個の炭素原子を有する單一もしくは複数のアルキレンオキシドから、ナトリウムもしくはカリウムの水酸化物のようなアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムもしくはカリウムのエトキシド、カリウムイソプロポキシ

ドのようなアルカリ金属アルコキシドを触媒として使用し、2から8個、ことに3から8個の活性水素原子を結合状体で含有する少なくとも一種類の出発分子を付加する陰イオン重合により、あるいは触媒として、五塩化アンチモン、三弗化硼素エーテラートなどのルイス酸または漂白土を使用して陽イオン重合により製造され得る。

【0036】上述アルキレンオキシドとしては、例えばテトラヒドロフラン、1, 3-プロビレンオキシド、1, 2-もしくは2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、ことにエチレンオキシドおよび1, 2-プロビレンオキシドが好ましい。アルキレンオキシドは個別的に、または連続的にもしくは混合物として使用され得る。適当な出発分子は、例えば水、有機ジカルボン酸、例えばこはく酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、アルキル基部分に1から4個の炭素原子を有する、脂肪族、芳香族の非アルキル化、N-モノアルキル化、N, N-およびN, N'-ジアルキル化ジアミン、例えば非アルキル化、モノアルキル化、ジアルキル化エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、1, 3-プロビレンジアミン、1, 3-または1, 4-ブチレンジアミン、アニリン、フェニレンジアミン、2, 3-、2, 4-、3, 4-および2, 6-トリアミン、4, 4'-、2, 4'-および2, 2'-ジアミノジフェニルメタンである。

【0037】これらポリエーテルポリオールは、3から8、ことに3から6の官能性および120から770mg KOH/g、ことに240から570mg KOH/gのヒドロキシル数を有する。

【0038】さらに他のポリエーテルポリオールは、例えば欧州特願公開23987号公報（米国特許4293656号明細書）に記載されているようなメラミン-ポリエーテルポリオール分散液、西独特許2943689号公報（米国特許4305861号明細書）に記載されているような、ポリエーテルポリオールの存在下に、ポリエボキシドとエボキシ樹脂硬化剤から製造されるポリマー-ポリエーテルポリオール、欧州特願公開62204号公報（米国特許4535537号明細書）または西独特願3300474号明細書に記載されているようなポリヒドロキシル化合物中の芳香族ポリエステル分散液、欧州特願公開11751号公報（米国特許4243755号明細書）に記載されているようなポリヒドロキシル化合物中の有機および/または無機充填剤分散液、同136571号公報（米国特許4514526号明細書）に記載されているようなトリス（ヒドロキシアルキル）イソシアヌラート-ポリエーテルポリオール分散液、および西独特願公開3342176号および同3342177号公報（米国特許4560708号明細書）に記載されているような微小結晶分散液である。

【0039】これらポリエーテルポリオールは、ポリエステルポリオールと同様に、個別的にまたは混合物の形

態で使用され得る。ポリエーテルポリオールは、また、グラフトポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとも混合され、さらにヒドロキシル含有ポリエステルアミド、ポリアセタール、ポリカルボナートおよび/またはフェノール性ポリオールとも混合され得る。

【0040】このヒドロキシル含有ポリアセタールとしては、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコールのようなグリコール、4, 4'-ジヒドロキシエトキシジメチルメタンまたはヘキサンジオールおよびホルムアルデヒドから製造され得る化合物が使用され得る。適当なポリアセタールは、あるいはまた環式アセタールの重合によっても製造され得る。

【0041】適当なヒドロキシ含有ポリカルボナートは、それ自体公知の、例えば1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールのようなジオールを、ジアリールカルボナート、例えばジフェニルカルボナートまたはホスゲンと反応させて得られる化合物である。

【0042】ポリエステルアミドには、多塩基性の、飽和および/または不飽和カルボン酸、またはその無水物と、多官能性の飽和および/または不飽和アミノアルコール、または多官能性アルコールとアミノアルコールおよび/またはポリアミンとの混合物から得られる、ほぼ線形の縮合物が含まれる。

【0043】さらに他の化合物（b）としては、ベンジルエーテル基を含有するレゾールポリオールのようなハロゲン化フェノールポリオールも使用され得る。この種のレゾールポリオールは、フェノール、ホルムアルデヒド、さらにはバラホルムアルデヒドと、多価脂肪族アルコールから製造され、欧州特願公開116308号、同116310号各公報に記載されている。

【0044】ことに好ましい化合物（b）としては、シユクロース、ソルビトール、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンのアルコキシル化生成物、マンニッヒ縮合物のアルコキシル化生成物およびこれら化合物の混合物を使用するのがことに好ましい。

【0045】（c）PU硬質発泡体は、連鎖延長剤および/または架橋剤を追加的に使用し、または使用することなく製造され得る。しかしながら、二官能性連鎖延長剤、三官能性およびさらに多官能性の架橋剤またはこれらの混合物を添加することにより、機械特性を改善する利点が認められている。連鎖延長剤および/または架橋剤としては、アルカノールアミン、ことに400より小さい、ことに60から300の分子量を有するジオールおよび/またはトリオールを使用するのが好ましい。適当な連鎖延長剤および/または架橋剤は、例えばエタノールアミンおよび/またはイソプロパノールアミン、ジアルカノールアミン、例えばジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールア

ミン、ジイソプロパノールアミン、トリアルカノールアミン、例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、およびエチレンオキシドもしくは1, 2-プロピレンオキシドと、アルキレン基中に2から6個の炭素原子を有するアルキレンジアミンとの反応生成物、例えばN, N, N', N'-テトラ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、炭素原子数2から14、ことに4から10の、脂肪族、脂環式および/または芳香脂肪族ジオール、例えばエチレンジリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカジオール、o-, m-, p-ジヒドロキシクロヘキサン、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールおよびビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、トリオール、例えば1, 2, 4-および1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサン、グリセロール、およびエチレンオキシドおよび/または1, 2-プロピレンオキシドを基礎とする低分子量ヒドロキシル含有ポリアルキレンオキシド、芳香族アミド、例えばトリレンジアミンおよび/またはジアミノジフェニルメタン、および出発分子として前述したアルカノールアミン、ジオールおよび/またはトリオールである。

【0046】PU硬質発泡体を製造するために、このような連鎖延長剤、架橋剤またはこれらの混合物が使用される場合には、ポリヒドロキシル化合物(b)の重量に対して、0から20重量%、ことに2から5重量%の割合で使用されるのが好ましい。

【0047】(d) PU硬質発泡体を製造するための発泡剤としては、シクロ pentan (d1) を使用するのが好ましいが、(d2) (d2i) シクロ pentan、シクロヘキサンまたはこれらの混合物と、(d2ii) シクロ pentan および/またはシクロヘキサンと均質に混合し得る、少なくとも一種類の低分子量化合物、ことに沸点が110°Cより低い、好ましくは80°Cより低い化合物との混合物(d2)も、極めて有用であることが見出されている。

【0048】発泡剤として使用される上述したような化合物は、アルカン、最大限4個の炭素原子を有するシクロアルカン、ジアルキルエーテル、シクロアルキレンエーテル、およびフルオロアルカンの中から選ばれる。また上述した各化合物の少なくとも二種類以上の混合物も使用され得る。具体的には、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペタン、イソペタン、さらには工業的 pentan 混合物のようなアルカン、シクロブタンのようなシクロアルカン、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、ジエチルエーテルのようなジアルキルエーテル、フランのようなシクロアルキレンエーテル、メチルホルマートのような低級エステル、成層圏において分解され、従ってオゾン層に打撃を与えないフルオロアルカン、例えばトリフルオロメタ

ン、ジフルオロメタン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ヘプタフルオロブロパンなどである。

【0049】好ましい発泡剤は、単独でも使用され得るが、水との併用が好ましい。下記のような組合せの併用がことに好ましいことが見出されている。すなわち、水とシクロ pentan、水とシクロ pentan もしくはシクロヘキサンの組合せ、あるいはこれらシクロアルカンの混合物と、以下の少なくとも一種類の化合物、すなわちn-ブタン、イソブタン、n-ペタン、イソペタン、工業的 pentan 混合物、シクロブタン、メチルブチルエーテル、ジエチルエーテル、フラン、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン、ジフルオロエタン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブロパン、1, 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ヘプタフルオロブロパンとの組合せである。シクロ pentan および/またはシクロヘキサンと均質に混合可能であり、ことにシクロ pentan および/またはシクロヘキサン、ことにシクロ pentan と組合せて使用される低沸点化合物の使用量は、組合せられた混合物の沸点が50°Cより低く、ことに30から0°Cとなるように選択される。この目的に合致する量は、混合物の沸点曲線によって相違し、具体的には公知の方法により実験的に算定され得る。低熱伝導性を有するPU硬質発泡体は、形成用構成成分(b)の100重量部に対して以下のように発泡剤(d)を使用する場合に得られる。すなわち、(d1) 3から22重量部、好ましくは5から18、ことに8から14重量部のシクロ pentan と、0から7重量部、好ましくは1. 0から5. 0、ことに2. 2から4. 5重量部の水、あるいは以下の混合物(d2) すなわち(d2i) 2から22重量部、好ましくは5から19、ことに9から19重量部のシクロ pentan および/またはシクロヘキサンと、(d2ii) 0. 1から18重量部、好ましくは0. 5から1. 0、ことに1. 0から6. 0重量部の、シクロ pentan および/またはシクロヘキサンと均質に混合可能であり、かつ110°Cより、ことに80°Cより低い沸点を有し、かつアルカン、炭素原子数最大4のシクロアルカン、好ましくはブタン、n-および/またはイソペタン、あるいはこれらの混合物、ことにn-ペタンとイソペタンの混合物、ジアルキルエーテル、シクロアルキレンエーテル、ことにフルオロアルカンと、0から7重量部、好ましくは1. 0から5. 0、ことに2. 2から4. 5重量部の水との混合物(d2)である。

【0050】PU硬質発泡体を製造するための発泡剤として、シクロ pentan (d1) または混合発泡剤(d2)は、好ましくは水と合併して、それ自体公知の態様で、PU硬質発泡体を製造するための形成用構成成分

(a) - (c) の少なくとも一構成分に、必要に応じて加圧下に添加され、あるいは反応混合物に直接的に、または適当な混合装置により添加され合併される。

【0051】上述したような発泡剤自体は、例えば欧州特願公開421269号公報（米国特許5096933号明細書）に記載されている。

【0052】さらに他の適当な発泡剤は、成形用構成分 (a) - (c) に難溶性または不溶性であり、3から8個の炭素原子を持っている、少なくとも一種類の低沸点の弗素化もしくは過弗素化炭化水素、六弗化硫黄および形成用構成分 (a)、(b)、(c) の少なくとも一構成分を含有する、欧州特願公開351614号公報に記載されているような貯蔵安定性乳濁液、または成形用構成分 (a) から (c) に難溶性または不溶性であり、3から8個の炭素原子を有する上述の低沸点弗素化もしくは過弗素化炭化水素と、炭素原子数6から12の少なくとも一種類のイソアルカンまたは炭素原子数4から6のシクロアルカンおよび少なくとも一種類の形成用構成分 (a)、(b) または (c) を含有する、西独特願公開4143148号公報に記載されているような混合物乳濁液である。

【0053】(e) 使用される触媒 (e) は、成形用構成分 (b) のヒドロキシル基含有化合物および使用される場合にはさらに (c) のポリイソシアート (a) との反応を著しく促進する化合物である。この触媒として、好ましいのは、有機金属化合物、ことに有機カルボン酸の錫 (II) 塩のような有機錫化合物、例えば酢酸錫 (II)、錫 (II) オクトアート、錫 (II) エチルヘキサノアート、錫 (II) ラウラート、および有機カルボン酸のジアルキル錫、例えばジブチル錫ジアセタート、ジブチル錫ジラウラート、ジブチル錫マレート、およびジオクチル錫ジアセタートである。これら有機金属化合物は、単独で使用されるか、あるいは好ましくは強塩基性アミンと共に使用される。その例としては、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセ-7-エン、2, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロビリミジンのようなアミジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-シクロヘキシルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-ブタンジアミン、N, N, N', N'-ヘキサンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス (ジメチルアミノエチル) エーテル、ビス (ジメチルアミノプロビル) 尿素、1-アザビシクロ [3. 3. 0] オクタン、およびことに1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタンのような三級アミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンのようなアルカノールアミンである。

【0054】さらに他の適当な触媒は、トリス (ジアルキルアミノアルキル) - s-ヘキサヒドロトリアジン、ことに1, 3, 5-トリス (N, N-ジメチルアミノプロビル) - s-ヘキサヒドロトリアジン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、例えばテトラメチルアンモニアヒドロキシド、アルカリ金属水酸化物、例えばトリウムヒドロキシド、アルカリ金属アルコキシド、例えばナトリウムメトキシド、カリウムイソプロポキシド、トリアルキルアンモニウムカルボキシラート、例えばトリアルキルアンモニウムアセタート、さらには炭素原子数10から20の、ことに側鎖OH基を有する低脂肪酸のアルカリ金属塩である。形成用構成分 (b) の重量に対して、上記の触媒ないし触媒組成物は、0. 001から5重量%、ことに0. 05から2. 5重量%の割合で使用されるのが好ましい。

【0055】(f) PU硬質発泡体を製造するため、必要に応じて、添加剤 (f) がさらに反応混合物中に添加される。その例としては、表面活性剤、気泡安定剤、気泡制御剤、充填剤、染料、顔料、難燃化剤、帯電防止剤、加水分解禁止剤、殺菌、殺バクテリア剤などが挙げられる。

【0056】適当な表面活性剤は、例えば出発材料の均質化のため、また気泡構造制御のために有用である。例えばひまし油スルファートまたは脂肪酸のナトリウム塩、さらには脂肪酸のアミン酸、例えばジエチルアミノレート、ジエタノールアミンステアラート、ジエタノールアミンリシノレート、スルホン酸塩、例えば、ドデシルベンゼンもしくはジナフチルメタンジスルホン酸、リシノレイン酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩が使用され得る。気泡安定剤としては、例えばシロキサン/オキシアルキレン共重合体その他のオルガノポリシロキサン、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪アルコール、パラフィンオイル、ひまし油、リシノレイン酸エステル、ターキーレッドオイル、ビーナッツオイル、気泡制御剤としては、パラフィン、脂肪アルコール、ジメチルポリシロキサンが使用される。側鎖基としてフルオロアルカンおよびポリオキシアルキレンを有するポリアクリラートオリゴマーも、乳濁作用、気泡構造および/または硬質気泡体を改善させるのに有用である。表面活性剤は、通常、構成分 (b) の100重量部に対して、0. 01から5重量部の割合で使用される。

【0057】本発明の目的からして、充填剤、ことに補強充填剤は、それ自体公知の、慣用の有機、無機の充填剤、補強剤および增量剤である。具体的には、珪素系材料、ことにアンチゴライト、サーベンタイン、ホーンブレンド、アンフィボール、クリソタイル、タルクのような板状シリカート、カオリン、酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄のような金属酸化物、チョーク、バーライトのような金属塩、カドミウム

スルフィド、硫化亜鉛のような無機顔料が無機充填剤として使用される。適当な有機充填剤としては、カーボンブラック、メラミン、ロジン、シクロペニタジエニル樹脂、グラフト共重合体が使用される。

【0058】無機および有機充填剤は、個別的にまたは混合物として使用されることができ、構成分（a）から（c）の合計重量に対して0.5から50重量%、ことに1から40重量%の割合で反応混合物に添加されるのが好ましい。

【0059】適当な難燃化剤は、例えばトリケンシルホスファート、トリス（2-クロロエチル）ホスファート、トリス（2-クロロプロピル）ホスファート、トリス（1,3-ジクロロプロピル）ホスファート、トリス（2,3-ジプロモプロピル）ホスファート、テトラキス（2-クロロエチル）エチレンジホスファートである。

【0060】上述したハロゲン化ホスファートのほかに、赤磷、赤磷含有調剤、酸化アルミニウム水化物、三酸化アンチモン、酸化砒素、ポリ磷酸アンモニウム、硫酸カルシウム、シアヌール酸誘導体、例えばメラミンのような無機難燃化剤、あるいは少なくとも二種類のこれら無機難燃剤の混合物、例えばポリ磷酸アンモニウムとメラミンの混合物、さらにはスターチも、本発明方法により製造されるPU硬質発泡体を難燃化させるために使用され得る。一般的に、構成分（a）から（c）の100重量部に対して、5から50重量部、ことに5から25重量部の難燃化剤を使用するのが有用である。

【0061】上述の慣用の助剤および添加剤に関するさらに詳細な情報は、例えば1962年、1964年、インターライエンス、パブリッシャーズ社刊、「ハイポリマー」XVI巻「ポリウレタン」第1および2部におけるJ. H. ソーンダーズおよびK. C. フリッシュの報文、1966、1983および1993年、ミュンヘン、ウィーンのカルル、ハンゼル、フェルラーク社刊、「クンストシュトフ、ハントブーフ」、第1、2および3版、VII巻「ポリウレタン」を参照され度い。

【0062】PU硬質発泡体を製造するため、有機の改質もしくは非改質ポリイソシアート（a）、少なくとも二個の反応性水素原子を有する比較的高分子量の化合物（b）、および必要に応じて連鎖延長剤および/または架橋剤（c）は、ポリイソシアート（a）のNCO基の、構成分（b）および場合により使用される（c）の反応性水素原子合計に対する当量割合が、0.85～1.80:1、好ましくは0.95～1.35:1、ことに1.0～1.51:1となるような量割合で反応せしめられる。ウレタン基含有発泡体が、例えば難燃性を増大させるため、イソシアヌラート基の形成により改質される場合、NCO基対活性水素合計の上記割合は、1.8～1.0:1、ことに2.0～6:1にするのが好ましい。

【0063】PU硬質発泡体は、プレポリマー法によりバッチ式でまたは連続的に製造され得るが、公知の混合装置を使用してワンショット法で製造されるのが好ましい。

【0064】二構成分法を使用して、構成分（b）、（d）、（e）および必要に応じて（c）および（f）を合併して構成分（A）とし、有機のポリイソシアート、改質ポリイソシアート（a）もしくはポリイソシアート混合物を、場合により発泡剤と共に構成分（B）として反応させるのがことに有利であることが判明している。

【0065】出発材料は、15から90℃、ことに20から35℃で、加熱された開放成形型中で混合され、反応混合物は、緻密表面の形成を回避するために、圧力を掛けることなく発泡せしめられる。複合成形体を得るために、例えば発泡可能反応混合物を注下ないし噴霧することにより外層裏面をコーティングして、この反応混合物を発泡させ、固化させる。

【0066】本発明方法により製造されるPU硬質発泡体は、20から50g/lの密度、0.018W/mKより小さい、例えば0.018から0.016W/mK未満までの熱伝導性を有する。

【0067】このPU硬質発泡体は、複合材料における熱絶縁中間層として、冷却装置ケーシング、ことに冷蔵、冷凍庫の空隙を充填するための熱絶縁填隙材として、また温水貯蔵タンクの外周ジャケットとして使用するのに適する。この発泡体は、また加熱された材料を熱絶縁するための、例えばエンジンカバーとして、またパイプ被覆材としても適当である。

【0068】

【実験例】PU硬質発泡体の製造  
対比例I

（A構成分）63.5重量部の、ヒドロキシル数440を有し、シュクロース上に1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させることにより製造されるポリエーテルポリオール、15.0重量部の、ヒドロキシル数400を有し、ソルビトール上に1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させることにより製造されるポリエーテルポリオール、10.0重量部の、ヒドロキシル数120を有し、N-(3-ジメチルアミノプロピル)エチレンジアミン上に1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させ、次いで、得られたN-(3-ジメチルアミノプロピル)エチレンジアミン-1,2-プロピレンオキシド付加物上にエチレンオキシドを陰イオン重付加させることにより製造されるポリエーテルポリオール、5.0重量部の、ヒドロキシル数250を有するポリオキシプロピレングリコール、1.5重量部の、シリコーンを基礎とする気泡安定剤（エッセン在ゴルトシュミット社のTegostab（登録商標）B8462）、2.2重量部のN,N-ジメチルシクロヘキシル

アミン、0.5重量部の、エチレングリコール中、4.7重量%濃度の酢酸カリウム溶液、2.0重量部の水および1.0重量部のシクロヘキサンから成る混合物。

【0069】(B構成分) NCO含有分31.5重量%、芳香族基含有分5.6重量%のポリフェニルポリメチレンポリイソシアナート(粗MDI)とジフェニルメタンジイソシアナートとの混合物。

【0070】100重量部のA構成分と、125重量部のB構成分とを、高圧Puromat(登録商標)PU15装置中に混合し、反応混合物をBoschランス中に注入して、23℃で測定して20.5mW/mKの熱伝導性と、3.8g/lの密度を有する均質なPU硬質発泡体が得られた。構成分(a)から(c)の芳香族基含有分は31重量%であった。

#### 【0071】対比例I I

(A構成分) 55.9重量部の、ヒドロキシル数370を有し、芳香族基分19.3重量%を含有し、ジアミノジフェニルメタン異性体とポリフェニルポリメチレンポリアミンの混合物上に、1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオール、37.0重量部の、ヒドロキシル数340を有し、ソルビトール上に1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオール、3.0重量部の、シリコーンを基礎とする気泡安定剤(エッセンのゴルトシュミット社、Tegostab(登録商標)B8465)、1.3重量部のN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、0.7重量部のN,N,N',N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、0.3重量部の磷酸水素二カリウム、1.8重量部の水および1.30重量部のシクロヘキサンから成る混合物。

#### 【0072】(B構成分)対比例Iと同じ。

【0073】100重量部のA構成分と、110重量部のB構成分とを、高圧Puromat(登録商標)PU15装置中に混合し、反応混合物をBoschランス中に注入して、23℃で測定して20.0mW/mKの熱伝導性および3.6g/lの密度を有する均質なPU硬質発泡体が得られた。構成分(a)から(c)の芳香族基含有分は34.5重量%であった。

#### 【0074】対比例I I I

(A構成分) 30.0重量部の、ヒドロキシル数350、芳香族基含有分11.4重量%を有し、出発分子としてのトリレンジアミン異性体混合物上に、1,2-プロピレンオキシド(50重量%)と、エチレンオキシド(50重量%)をブロック共重合させて得られるポリエーテルポリオール、23.7重量部の、ヒドロキシル数440を有し、シクロロース上に1,2-プロピレンオキシドを重付加させて得られるポリエーテルポリオール、20.0重量部の、ヒドロキシル数550、芳香族基含有分約11重量%を有し、出発分子としての、2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ホルムアルデヒドおよびジエタノールアミンからのマンニッヒ縮合物上に、1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオール、10.0重量部の、ヒドロキシル数770を有し、出発分子としてのエチレンジアミン上に、1,2-プロピレンオキシドを重付加させて得られるポリエーテルポリオール、2.5重量部の、シリコーンを基礎とする気泡安定剤(上述Tegostab(登録商標)B8465)、1.4重量部のN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、0.7重量部のビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、1.8重量部の水および13.0重量部のシクロヘキサンから成る混合物。

ムアルデヒドおよびジエタノールアミンから得られるマンニッヒ縮合物上に、1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオール、20.0重量部の、ヒドロキシル数120を有し、N-(3-ジメチルアミノプロピル)エチレンジアミン上に1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させ、次いで、これにより得られるN-(3-ジメチルアミノプロピル)エチレンジアミン-1,2-プロピレンオキシド上にエチレンオキシドを陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオール、3.0重量部の、シリコーンを基礎とする気泡安定剤(同前Tegostab(登録商標)B8465)、1.0重量部のN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、0.5重量部のN,N,N',N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、1.8重量部の水および13.0重量部のシクロヘキサンから成る混合物。

#### 【0075】(B構成分)対比例Iと同じ。

【0076】100重量部のA構成分と、123重量部のB構成分とを、上述の高圧Puromat(登録商標)PU15装置中で混合し、この反応生成物を同じくBoschランス中に射出し、23℃で測定して、19.5mW/mKの熱伝導性、3g/lの密度を有する均質なPU硬質発泡体を得た。構成分(a)から(c)の芳香族基含有分は33.4重量%であった。

#### 【0077】対比例I V

(A構成分) 20.0重量部の、ヒドロキシル数240、芳香族基含有分約25重量%を有し、無水フタル酸、エチレングリコールおよびジエチレングリコールを43:5:52の重量割合で重縮合させて得られるポリエスチルポリオール、43.6重量部の、ヒドロキシル数490を有し、シクロロース上に1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオール、20.0重量部の、ヒドロキシル数570、芳香族基含有分約11.4%を有し、出発分子として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ホルムアルデヒドおよびジエタノールアミンからのマンニッヒ縮合物上に、1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオール、10.0重量部の、ヒドロキシル数770を有し、出発分子としてのエチレンジアミン上に、1,2-プロピレンオキシドを重付加させて得られるポリエーテルポリオール、2.5重量部の、シリコーンを基礎とする気泡安定剤(上述Tegostab(登録商標)B8465)、1.4重量部のN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、0.7重量部のビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、1.8重量部の水および13.0重量部のシクロヘキサンから成る混合物。

#### 【0078】(B構成分)対比例Iと同じ。

【0079】100重量部のA構成分と、130重量部のB構成分とを上述の高圧Puromat(登録商標)

PU15装置において混合し、この反応混合物を同じくBoschランス中に射出して、23℃で測定して、18.9mW/mKの熱伝導性、約37g/lの密度を有する均質なPU硬質発泡体を得た。構成分(a)から(c)の芳香族基含有分は34.8重量%であった。

【0080】実施例1

(A構成分) 73.5重量部の、ヒドロキシル数39  
0、芳香族基含有分11.5重量%を有し、出発分子としてのトリレンジアミン異性体混合物上に、50重量%の1,2-プロピレンオキシドおよび50重量%のエチレンオキシドをブロック共重合付加させたポリエーテルポリオール、20.0重量部の、ヒドロキシル数85  
0、芳香族基含有分11.5重量%を有し、1,1,1-トリメチロールプロパン上に1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させて得られたポリエーテルポリオール、2.0重量部の、シリコーンを基礎とする気泡安定剤(同上Tegostab(登録商標)B8467)、1.3重量部のN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、1.1重量部のN,N,N',N"-ベントメチルジエチレントリアミン、0.5重量部の、エチレングリコール中、47重量%濃度の酢酸カリウム溶液、1.6重量部の水および17重量部のシクロヘキサンから成る混合物。

【0081】(B構成分)対比例Iと同じ。

【0082】100重量部のA構成分と、134重量部のB構成分とを、同上Puromat(登録商標)PU15高圧装置中で混合し、反応混合物を同上Boschランス中に射出し、23℃で測定して、17.8mW/mKの熱伝導性、36g/lの密度を有する均質なPU硬質発泡体を得た。構成分(a)から(c)の芳香族基含有分は35.3重量%であった。

【0083】実施例2

(A構成分) 66.5重量部の、ヒドロキシル数39  
0、芳香族基含有分11.5重量%を有し、出発分子としてのトリレンジアミン異性体混合物上に、50重量%の1,2-プロピレンオキシドおよび50重量%のエチレンオキシドをブロック共重合付加させて得られるポリエーテルポリオール、20.0重量部の、ヒドロキシル数950を有し、1,1,1-トリメチロールプロパン上に1,2-プロピレンオキシドを陰イオン重付加させたポリエーテルポリオール、8.0重量部の、ヒドロキシル数250を有するポリオキシプロピレングリコール、2.0重量部の、シリコーンを基礎とする気泡安定剤(同上Tegostab(登録商標)B8467)、1.3重量部のN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、1.1重量部のN,N,N',N"-ベントメチルジエチレントリアミン、0.5重量部の、エチレングリコール中、47重量%濃度の酢酸カリウム溶液、1.3重量部の水および17重量部のシクロヘキサンから成る混合物。

【0084】(B構成分)対比例Iと同じ。

【0085】100重量部のA構成分と、134重量部のB構成分を、同上Puromat(登録商標)PU15高圧装置中で混合し、この反応混合物を同上Boschランス中に射出して、23℃で測定して、17.6mW/mKの熱伝導性と、36g/lの密度を有する均質なPU硬質発泡体を得た。構成分(a)から(c)の芳香族基含有分は34.8重量%であった。

【0086】実施例3

(A構成分) 71.5重量部の、ヒドロキシル数28  
0、芳香族基含有分45.45重量%を有し、出発分子としてのビスフェノール上に1,2-プロピレンオキシドを重付加させて得られるポリエーテルポリオール、20.0重量部の、ヒドロキシル数950を有し、1,1,1-トリメチロールプロパン上にエチレンオキシドを陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオール、3.0重量部の、シリコーンを基礎とする気泡安定剤(同上Tegostab(登録商標)B8467)、1.7重量部のN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、1.3重量部の水および17重量部のシクロヘキサンから成る混合物。

【0087】(B構成分)対比例Iと同じ。

【0088】100重量部のA構成分と、131重量部のB構成分を、同上Puromat(登録商標)PU15高圧装置中で混合し、反応混合物を同上Boschランス中に射出し、23℃で測定して17.5mW/mKの熱伝導性、36g/lの密度を有する均質なPU硬質発泡体を得た。構成分(a)から(c)の芳香族基含有分は43.2重量%であった。

【0089】実施例4

(A構成分) 71.5重量部の、ヒドロキシル数25  
0、芳香族基含有分25.0重量%を有し、無水フタル酸とジエチレングリコールの重縮合により得られるポリエステルポリオール、20.0重量部の、ヒドロキシル数950を有し、1,1,1-トリメチロールプロパン上にエチレンオキシドを陰イオン重付加させて得られるポリエーテルポリオール、3.0重量部の、シリコーンを基礎とする気泡安定剤(同上Tegostab(登録商標)B8467)、1.7重量部のN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、1.5重量部のN,N,N',N"-ベントメチルジエチレントリアミン、1.0重量部の、エチレングリコール中、47重量%濃度の酢酸カリウム溶液、1.3重量部の水および17重量部のシクロヘキサンから成る混合物。

【0090】(B構成分)対比例Iと同じ。

【0091】100重量部のA構成分と、125重量部の構成分Bを、同上装置Puromat(登録商標)PU15装置中で混合し、この反応混合物を同上Boschランス中に射出し、23℃で測定して、17.6mW/mKの熱伝導性、36g/lの密度を有する均質なP

U硬質発泡体を得た。構成分 (a) から (c) の芳香族 基含有分は 37.9 重量% であった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ハヤマ、ヨシヒコ  
ドイツ、67056、ルートヴィッヒスハーフ  
エン、カールーボッシュシュトラーセ、  
38

(72)発明者 ヨーアヒム、ホレ  
デルメーネン、86  
(72)発明者 ホルガー、ザイフェルト  
ドイツ、49448、ヒューデ、ホーエン、ヴ